

## Beschreibung

### Protonenleitende Membran und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen-Blockpolymeren, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (@Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die

Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde. Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 140°C) nicht überschritten.

In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117687.2 ist eine neuartige Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, die ausgehend von den Monomeren durch Polymerisation in Polyphosphorsäure erhalten wird. Diese Membran zeigt in PEM-Brennstoffzellen, insbesondere bei Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen ausgezeichnete Leistungen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Membranen hinsichtlich ihrer mechanischen Beanspruchung noch verbesserungswürdig sind um auch einen Einsatz unter extremen Bedingungen zu gewährleisten. Insbesondere im automobilen Bereich muß eine PEM-Brennstoffzelle auch nach Stillstand bei extrem niedrigen Außentemperaturen ohne Probleme wieder angefahren werden können. Durch kondensierte Feuchtigkeit kann, insbesondere bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes eine erhebliche mechanische Belastung auf die Membran einwirken. Neben diesen Anforderungen ist auch bei der Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit eine höhere mechanische Belastbarkeit der Membran von Vorteil. So wirken bei der Laminierung erhebliche Drücke auf die Membran, so daß eine gute Dehnbarkeit bzw. Rückstellkraft von Vorteil sein kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist Säure enthaltende Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche ohne Brenngasbefeuchtung auskommen.

Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazol-Blockpolymeren erhalten werden kann, wenn die zugrundeliegenden Monomeren in Polyphosphorsäure suspendiert bzw. gelöst und zunächst bis zu einem gewissen Grad polymerisiert werden und anschließend diese gemischt und zu Blockpolymeren polymerisiert werden.

Die dotierten Polymermembranen zeigen eine sehr gute Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Bruchdehnung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt D) gebildeten Polymeren,
- C) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer

hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- D) Erwärmen der Mischung aus Schritt C), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität kleiner ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt B) gebildeten Polymeren,
- E) Vereinigen des Polymeren aus Schritt B) und des Polymeren aus Schritt D) wobei die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt B) größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt D),
- F) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt E) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
- G) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt F), vorzugsweise unter Inertgas, bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von mehr als 1,5 dl/g, vorzugsweise von mehr als 1,8 dl/g, insbesondere von mehr als 1,9 dl/g, unter Ausbildung eines Polyazol-Blockpolymeren,
- H) Behandlung der in Schritt G) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität handelt es sich vorzugsweise um 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, , 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Ester, insbesondere deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Anhydride oder deren Säurechloride.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität handelt es sich vorzugsweise um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-

dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 - Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure. 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure und Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität handelt es sich vorzugsweise um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluormethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure und 4-Carboxyzimtsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Diaminocarbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität handelt es sich vorzugsweise um Diaminobezoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate, sowie um 1,2-Diamino-3'-carboxysäure-4,4'-diphenylether.

Bei den aromatischen Tri-, tetra-carbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure, .

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bevorzugt werden in Schritt A) auch Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren eingesetzt, wobei das Verhältnis der Monomeren zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1, beträgt. So können Carbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität und Carbonsäuren mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität gleichermaßen eingesetzt werden, wobei jedoch die Auswahl der Carbonsäuren bzw. das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß in der nachfolgenden Polymerisation (Schritt B) ein Polymer resultiert, dessen Phosphorsäure-Affinität über der des in Schritt D) gebildeten Polymeren liegt.

Bevorzugt werden in Schritt A) auch Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen eingesetzt, wobei das Verhältnis der Monomeren zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1, beträgt. So können Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität und Tetra-Amino-Verbindungen mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität gleichermaßen eingesetzt werden, wobei jedoch die Auswahl der Tetra-Amino-Verbindungen bzw. das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß in der nachfolgenden Polymerisation (Schritt B) ein Polymer resultiert, dessen Phosphorsäure-Affinität über der des in Schritt D) gebildeten Polymeren liegt.

Es hat sich gezeigt, daß der Gesamtgehalt an Monomeren mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität bezogen auf alle eingesetzten Monomere in Schritt A) bis zu

40 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 25 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 25 Gew.-% toleriert werden kann.

Bevorzugt werden in Schritt C) auch Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren eingesetzt, wobei das Verhältnis der Monomeren zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1, beträgt. So können Carbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität und Carbonsäuren mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität gleichermaßen eingesetzt werden, wobei jedoch die Auswahl der Carbonsäuren bzw. das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß in der nachfolgenden Polymerisation (Schritt D) ein Polymer resultiert, dessen Phosphorsäure-Affinität niedriger ist als die des in Schritt B) gebildeten Polymeren.

Bevorzugt werden in Schritt C) auch Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen eingesetzt, wobei das Verhältnis der Monomeren zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1, beträgt. So können Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität und Tetra-Amino-Verbindungen mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität gleichermaßen eingesetzt werden, wobei jedoch die Auswahl der Tetra-Amino-Verbindungen bzw. das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß in der nachfolgenden Polymerisation (Schritt D) ein Polymer resultiert, dessen Phosphorsäure-Affinität niedriger ist als die des in Schritt B) gebildeten Polymeren.

Es hat sich gezeigt, daß der Gesamtgehalt an Monomeren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität bezogen auf alle eingesetzten Monomere in Schritt C) bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 25 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 25 Gew.-% toleriert werden kann.

In Schritt E) werden die in den Schritten B) und D) erhaltenen Polymere gemischt. Das Mischungsverhältnis der Polymeren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei der in Schritt A) und C) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) und C) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Polymerisation in den Schritten B) und D) wird bei einer Temperatur und für eine Dauer durchgeführt, bis eine Intrinsische Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, vorliegt. Üblicherweise betragen die Temperaturen bis zu 200°C, vorzugsweise bis zu 180°C, insbesondere von 100°C bis 180°C. Die Dauer beträgt üblicherweise von wenigen Minuten (5 Minuten) bis zu mehreren Stunden (100 Stunden). Die vorstehenden Reaktionsbedingungen hängen von der Reaktivität der jeweiligen Monomeren ab.

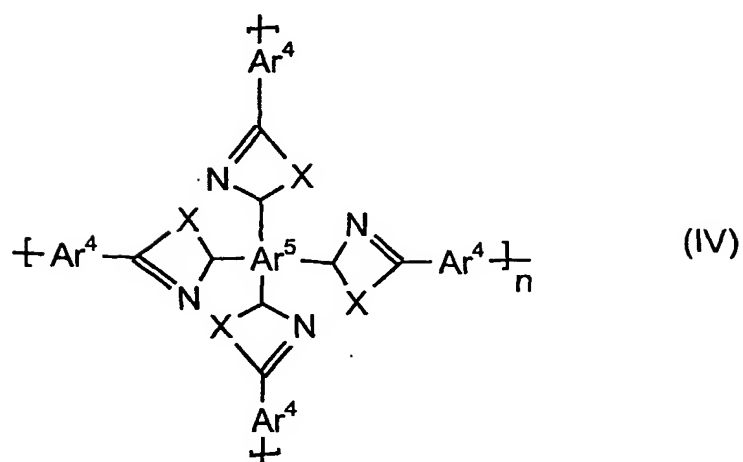
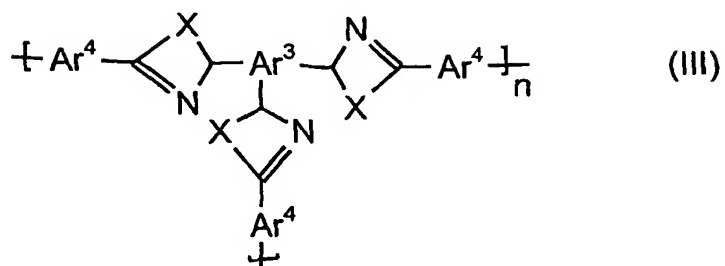
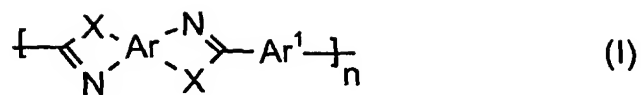
Die Schichtbildung gemäß Schritt F) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

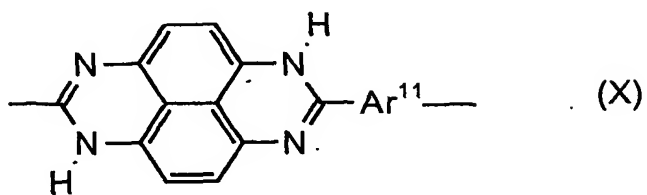
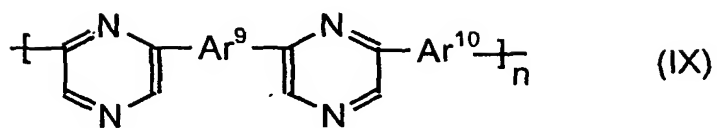
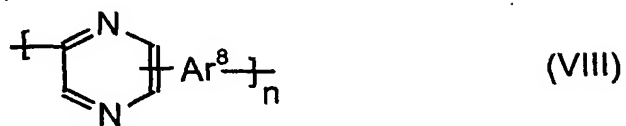
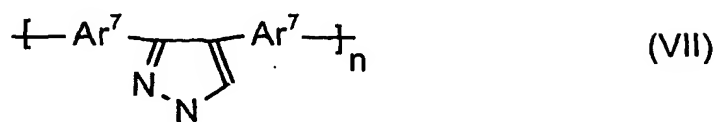
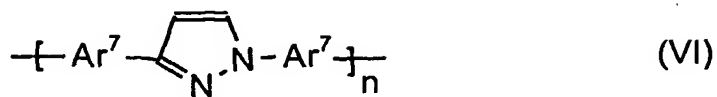
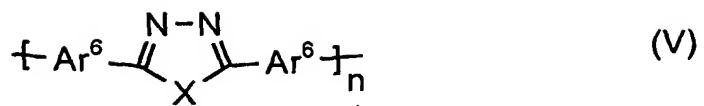
Die gemäß Schritt F) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 3500 µm, insbesondere zwischen 50 und 3000 µm.

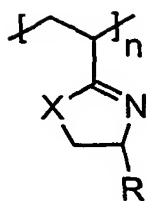
Die Polymerisation des Polyazol-Blockpolymeren in Schritt G) wird bei einer Temperatur und für eine Dauer durchgeführt, bis eine Intrinsische Viskosität mehr als 1,5 dl/g, vorzugsweise mehr als 1,8 dl/g, insbesondere mehr als 1,9 dl/g, beträgt. Üblicherweise betragen die Temperaturen bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C. Die Dauer beträgt üblicherweise von wenigen Minuten (min. 1 Minute) bis zu mehreren Stunden (10 Stunden). Die vorstehenden Reaktionsbedingungen hängen von der Reaktivität der jeweiligen Polymeren, sowie von der Schichtdicke ab.

Das in Schritt G) gebildete Block-Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

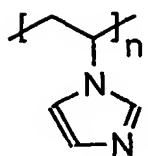




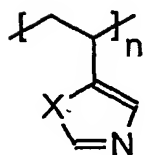




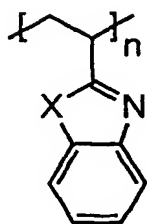
(XI)



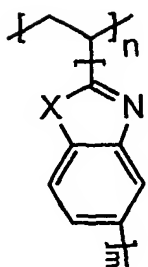
(XII)



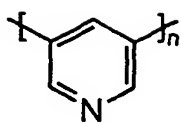
(XIII)



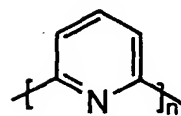
(XIV)



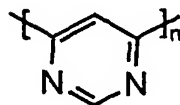
(XV)



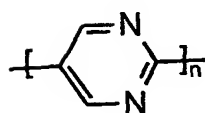
(XVI)



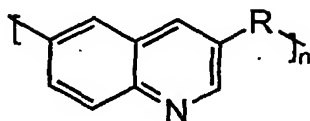
(XVII)



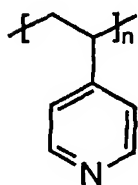
(XVIII)



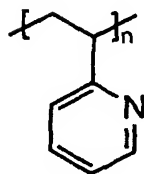
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht, mit der Maßgabe, das R in Formel (XX) ungleich Wasserstoff ist, und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

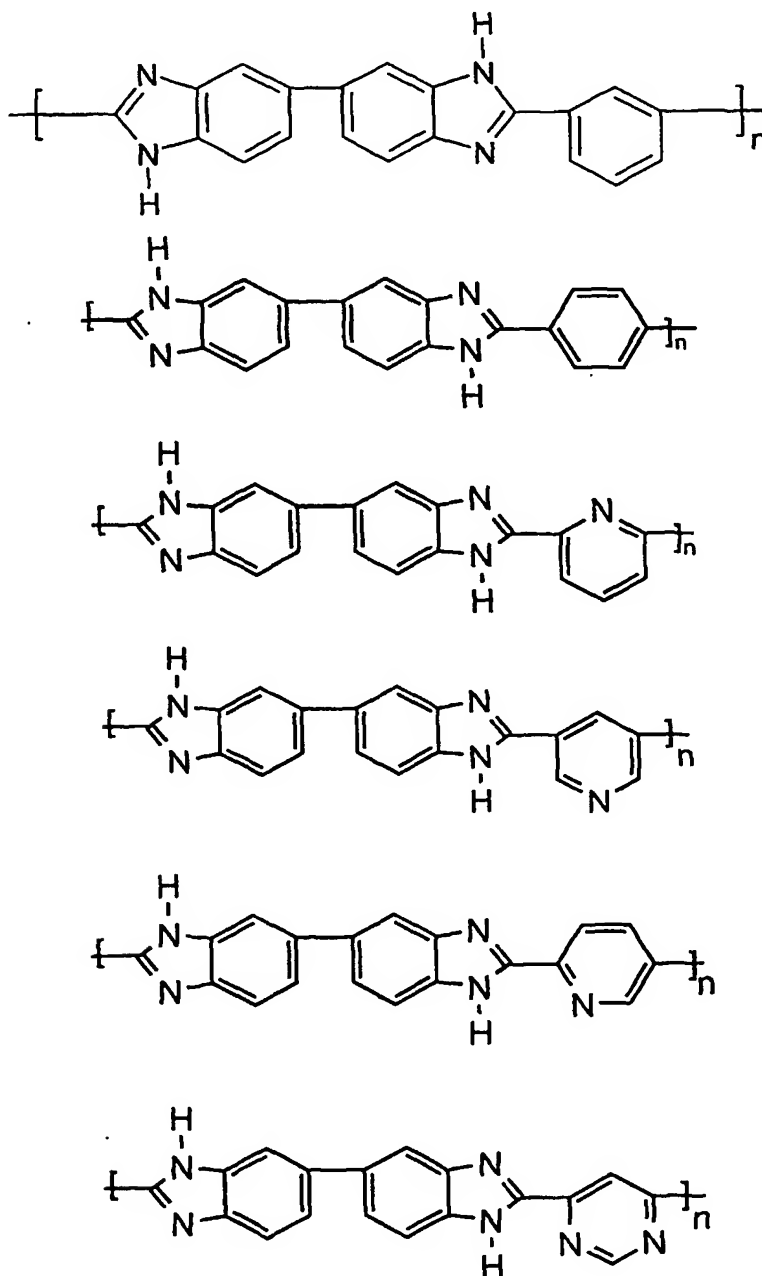
Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

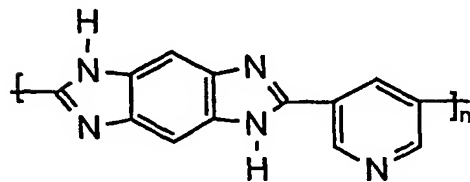
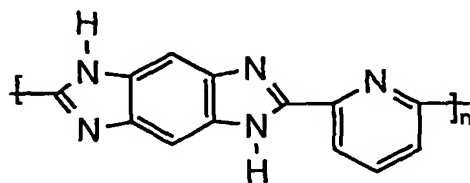
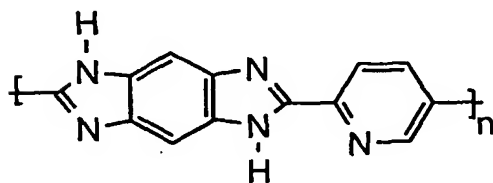
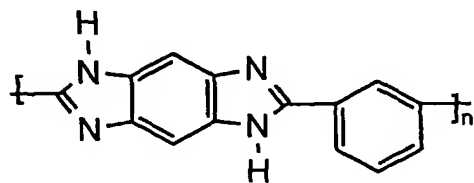
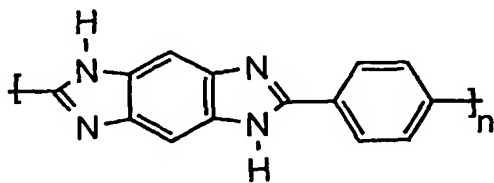
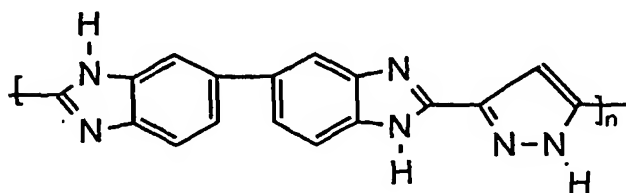
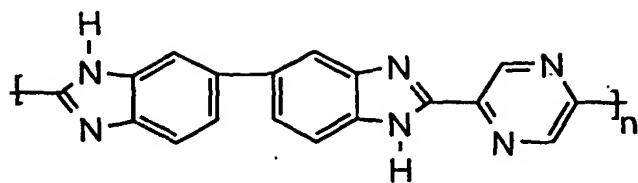
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

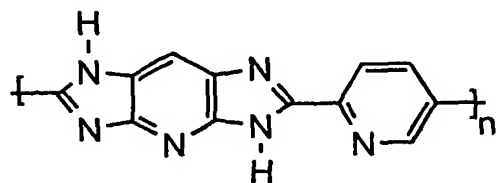
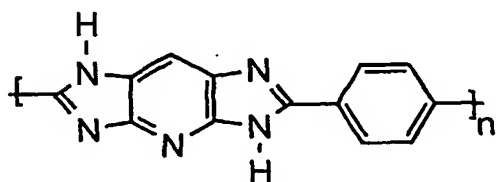
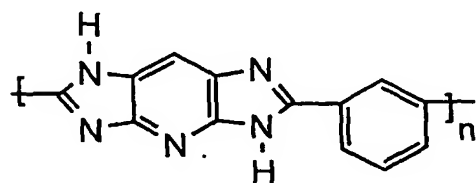
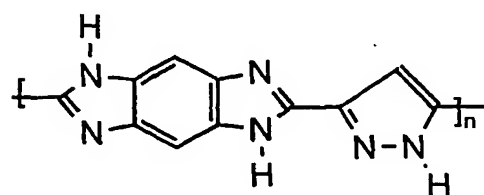
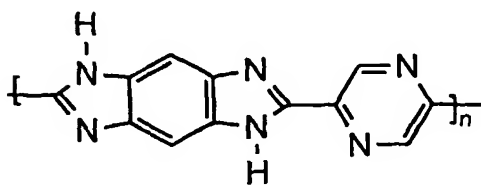
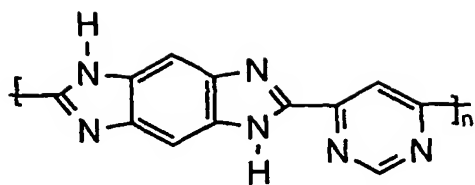
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

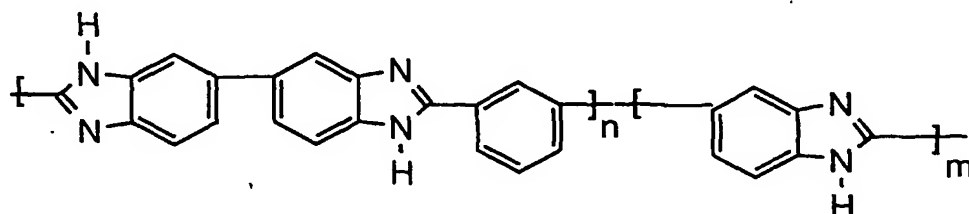
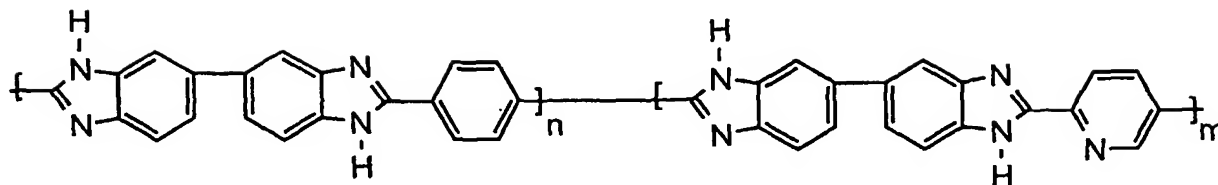
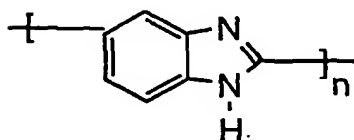
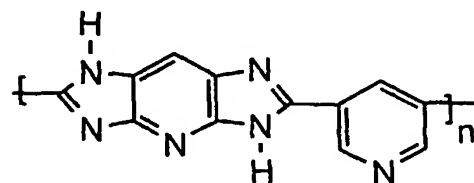
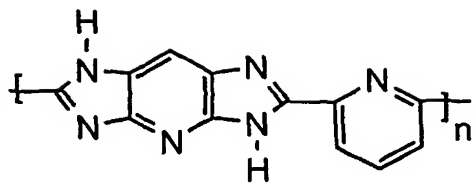
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Block-Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:











wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) und C) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Die Behandlung der gemäß Schritt F) erzeugten Schicht erfolgt in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung

kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt E) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung des Block-Polymeren bewirkt werden. Dies kann über die Messung der Intrinsischen Viskosität erfolgen. Sobald diese die in Schritt G) geforderten Werte erreicht hat, kann auf die Dünnschicht-Polymerisation in Schritt G) ganz oder teilweise verzichtet werden. Die Dauer für die Variante beträgt üblicherweise von wenigen Minuten (20 Minuten) bis zu mehreren Stunden (40 Stunden). Die vorstehenden Reaktionsbedingungen hängen von der Reaktivität der jeweiligen Monomeren ab. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Behandlung der Membran in Schritt H) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt H) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 2000 µm, insbesondere zwischen 20 und 1500 µm, die selbsttragend ist. Die in der Polyphosphorsäureschicht vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt H) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt H) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt H) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (II), d.h. Polybenzimidazol) von mindestens 20, vorzugsweise von mindestens 30, insbesondere von mindestens 51, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich. Auch die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117687.2 beschriebenen Polyazol-Membranen zeigen einen hohen Phosphorsäuregehalt. Die erfindungsgemäßen Block-Polymer-Membranen übertreffen diese jedoch deutlich und zeigen zudem eine sehr gute Bruchdehnung. Somit ist es möglich, denn Phosphorsäuregehalt zu steigern und gleichzeitig verbesserte mechanische Eigenschaften zu erhalten. So zeigen die erfindungsgemäßen Block-Polymere eine

Dehnung von mindestens 400%, vorzugsweise von mindestens 500% (bei 1,2 bis 1,8 Mpa). Bei geringeren Kräften von 0,6 bis 0,8 Mpa betragen die Bruchdehnungen mehr als 550%, in einzelnen Fällen sogar mehr als 1000%.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt H) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0,6 bis 1,75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Die erfindungsgemäße Block-Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 160°C mindestens 0,13 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,14 S/cm, insbesondere mindestens 0,15 S/cm.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A und/oder C erfolgen oder nach der Polymerisation (Schritt B und/oder D bzw. E)

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

- Sulfate wie:  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{RbSO}_4$ ,  $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,
- Phosphate wie  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{HSbP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ ,
- Polysäure wie  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=21-29$ ),  $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=21-29$ ),  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{HSbWO}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{HTaWO}_6$ ,  $\text{HNbO}_3$ ,  $\text{HTiNbO}_5$ ,  $\text{HTiTaO}_5$ ,  $\text{HSbTeO}_6$ ,  $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{HSbO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$
- Selenite und Arsenide wie  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{AsO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,
- Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$

Silikate wie	Zeolithe, Zeolithe(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH <sub>4</sub> -Analcine, NH <sub>4</sub> -Sodalite, NH <sub>4</sub> -Gallate, H-Montmorillonite
Säuren wie	HClO <sub>4</sub> , SbF <sub>5</sub>
Füllstoffe wie	Carbide, insbesondere SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2- 10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorosulfoimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und Membranelektrodeneinheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag, 1990; N.S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer, 1998 beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt H) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer

hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt D) gebildeten Polymeren,
- C) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- D) Erwärmen der Mischung aus Schritt C), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität kleiner ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt B) gebildeten Polymeren,
- E) Vereinigen des Polymeren aus Schritt B) und des Polymeren aus Schritt D) wobei die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt B) größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt D),
- F) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt E) auf einer Elektrode,
- G) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt F), vorzugsweise unter Inertgas, bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von mehr als 1,5 dl/g, vorzugsweise von mehr als 1,8 dl/g, insbesondere von mehr als 2,0 dl/g, unter Ausbildung eines Polyazol-Blockpolymeren,
- H) Behandlung der in Schritt G) gebildeten Membran.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Beschichtung hat nach Schritt H) eine Dicke zwischen 2 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 2000 µm, insbesondere zwischen 5 und 1500 µm hat.



Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Block-Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

#### Allgemeine Messmethoden:

##### Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht,  $m_0$ , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt,  $V_1$  in ml, und dem Trockengewicht,  $m_0$  in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$IEC = V_1 \cdot 300 / m_0$$

##### Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

## Patentansprüche

1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
  - B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt D) gebildeten Polymeren,
  - C) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
  - D) Erwärmen der Mischung aus Schritt C), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität kleiner ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt B) gebildeten Polymeren,
  - E) Vereinigen des Polymeren aus Schritt B) und des Polymeren aus Schritt D) wobei die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt B) größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt D),
  - F) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt E) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
  - G) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt F), vorzugsweise unter Inertgas, bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität

von mehr als 1,5 dl/g, vorzugsweise von mehr als 1,8 dl/g, insbesondere von mehr als 1,9 dl/g, unter Ausbildung eines Polyazol-Blockpolymeren,

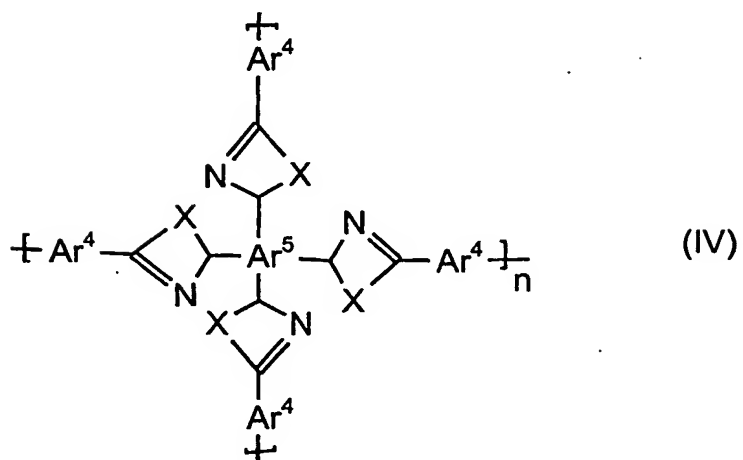
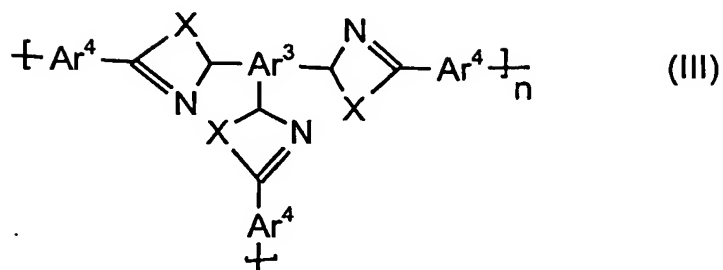
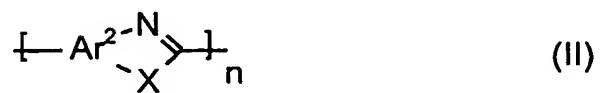
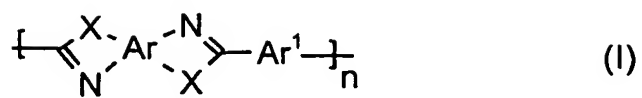
- H) Behandlung der in Schritt G) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate, eingesetzt werden.
  3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate, eingesetzt werden.
  4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure und Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, eingesetzt werden.
  5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäuren mit einer niedrigen Phosphorsäure-Affinität Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenensäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-

Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure und 4-Carboxyzimtsäure eingesetzt werden.

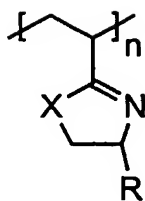
6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diaminocarbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität Diaminobezoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate, sowie 1,2-Diamino-3'-carboxysäure-4,4'-diphenylether eingesetzt werden.
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
9. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. beträgt.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 – Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure,

Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

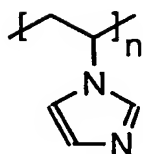
11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) und C) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.
12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) und C) eine Lösung oder eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.
13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt G) Block-Polymere auf Basis von Polyazol enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



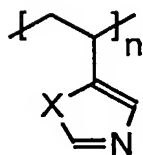
$$\left[ \text{Ar}^6 - \text{C}(\text{N}=\text{N}) = \text{C}(\text{X}) = \text{C}(\text{N}=\text{N}) - \text{Ar}^6 \right]_n \quad (\text{V})$$



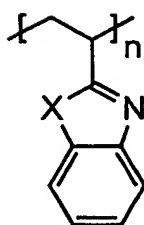
(XI)



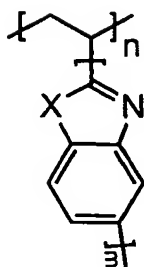
(XII)



(XIII)

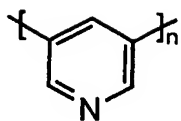


(XIV)

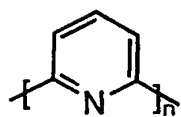


(XV)

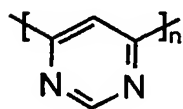




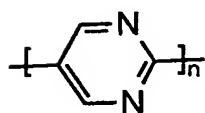
(XVI)



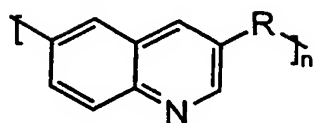
(XVII)



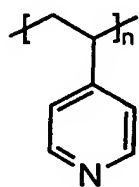
(XVIII)



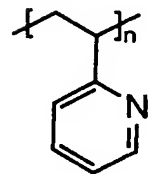
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

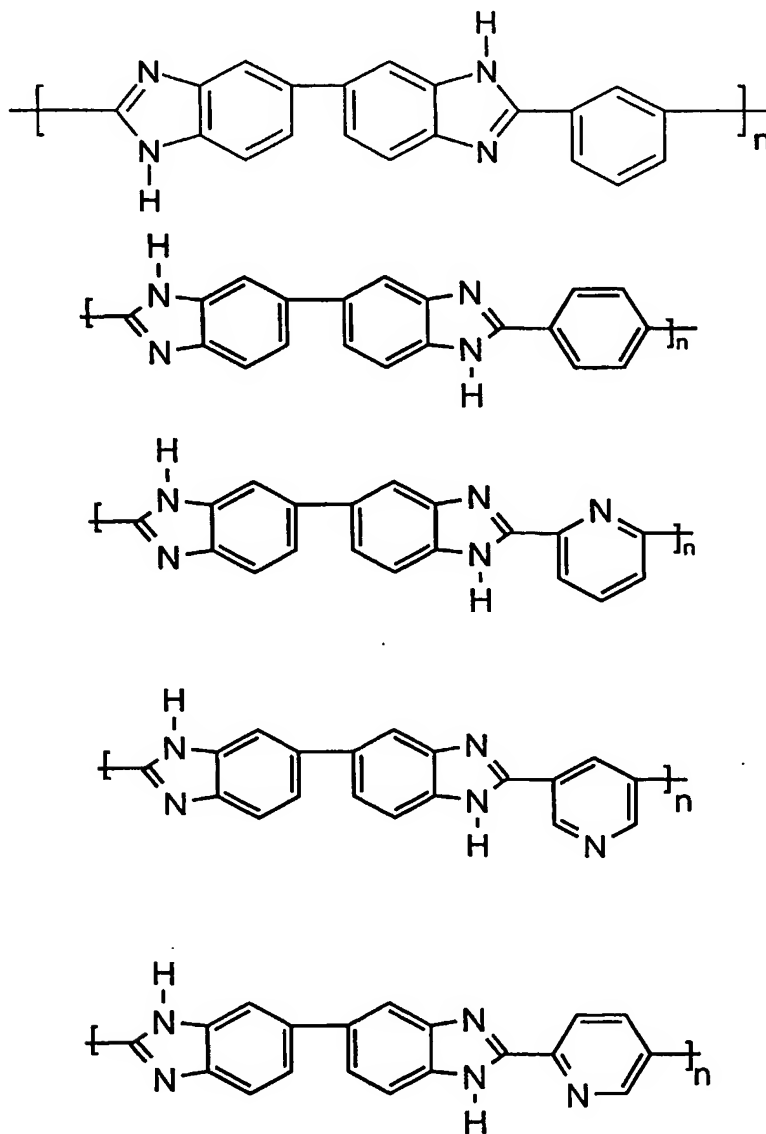
- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht, mit der Maßgabe, das R in Formel (XX) ungleich Wasserstoff ist, und

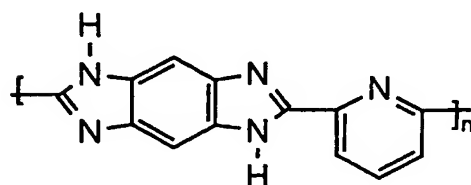
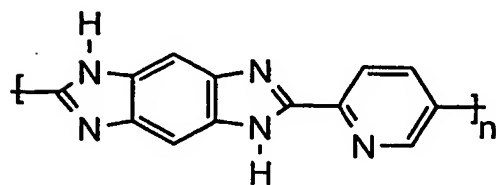
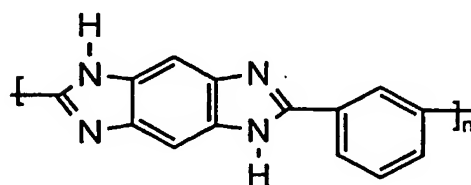
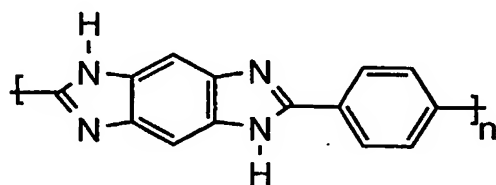
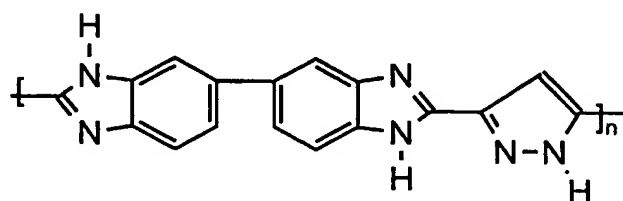
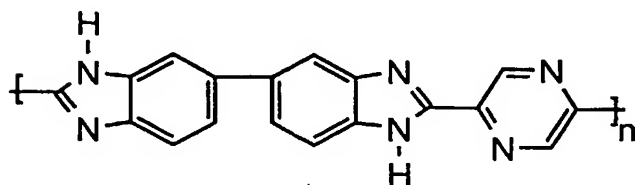
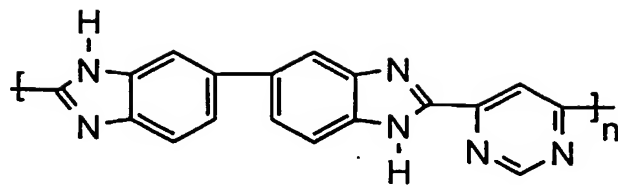
n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, gebildet wird.

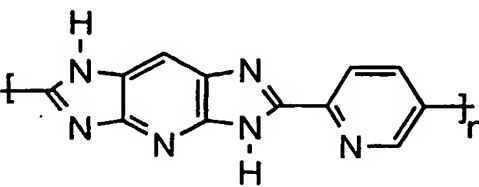
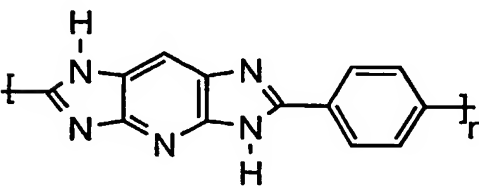
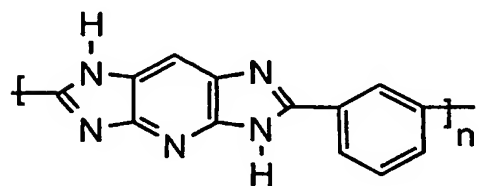
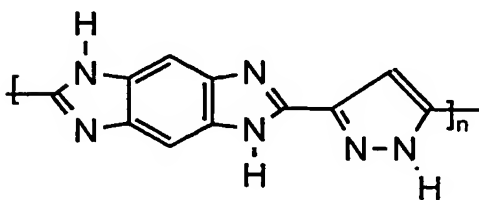
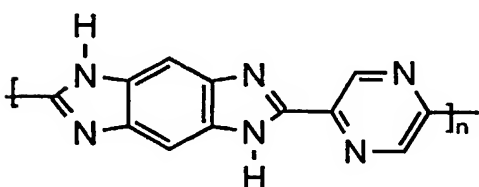
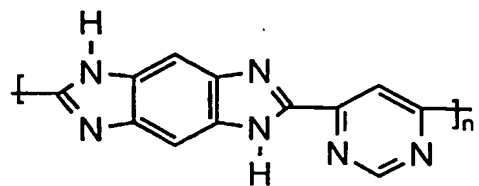
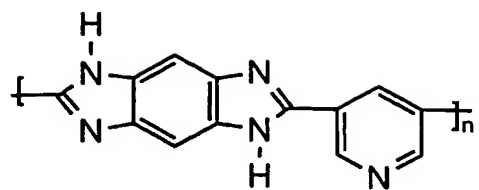
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt G) ein Block-Polymer enthaltend wiederkehrende Segmente ausgewählt aus der

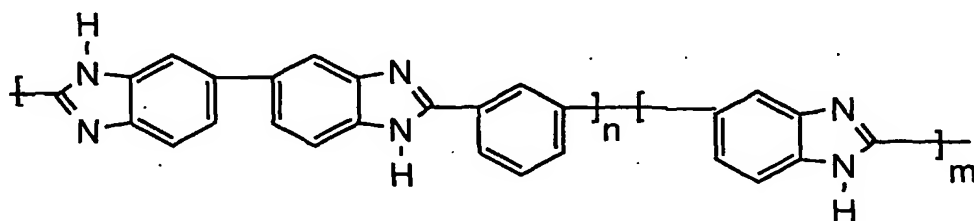
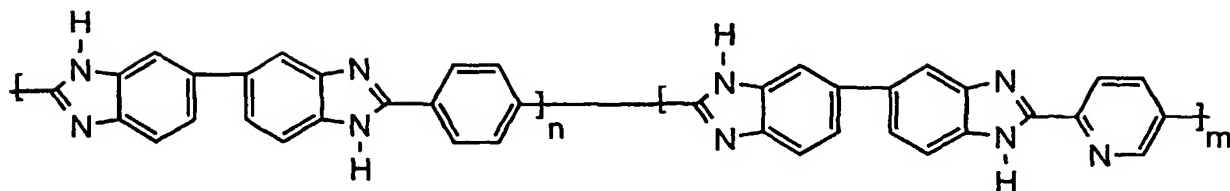
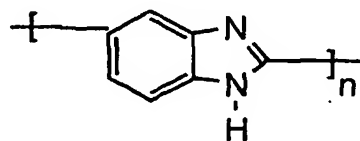
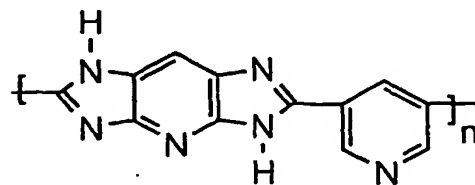
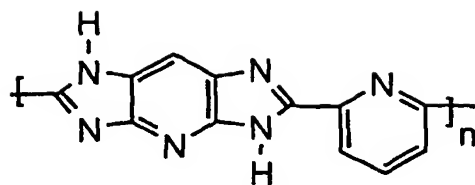
Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) gebildet wird.

15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt G) ein Block-Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, gebildet wird.

16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt H) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
17. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt H) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C,

vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.

18. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt H) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.
19. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt F) als Träger eine Elektrode gewählt wird und die Behandlung gemäß Schritt H) dergestalt ist, daß die gebildete Membran nicht mehr selbsttragend ist.
20. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt F) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 3500 µm, insbesondere zwischen 50 und 3000 µm erzeugt wird.
21. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Schritt H) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 2000 µm, insbesondere zwischen 20 und 1500 µm hat.
22. Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
  - B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt D) gebildeten Polymeren,
  - C) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-

**Affinität**

mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten mit einer hohen Phosphorsäure-Affinität oder niedrigen Phosphorsäure-Affinität, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- D) Erwärmen der Mischung aus Schritt C), vorzugsweise unter Inertgas, und Polymerisation bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von bis zu 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 dl/g, insbesondere 0,5 bis 0,8 dl/g, unter Ausbildung eines Polymeren dessen Phosphorsäure-Affinität kleiner ist als die Phosphorsäure-Affinität des in Schritt B) gebildeten Polymeren,
  - E) Vereinigen des Polymeren aus Schritt B) und des Polymeren aus Schritt D) wobei die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt B) größer ist als die Phosphorsäure-Affinität des Polymeren aus Schritt D),
  - F) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt E) auf einer Elektrode,
  - G) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt F), vorzugsweise unter Inertgas, bis zum Erreichen einer Intrinsischen Viskosität von mehr als 1,5 dl/g, vorzugsweise von mehr als 1,8 dl/g, insbesondere von mehr als 2,0 dl/g, unter Ausbildung eines Polyazol-Blockpolymeren,
  - H) Behandlung der in Schritt G) gebildeten Membran.
23. Elektrode gemäß Anspruch 22, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 3 und 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 5 und 1500  $\mu\text{m}$  hat.
24. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21.
25. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 22 oder 23 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21.
26. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 24 oder 25.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M8/10 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/071518 A (JORDT FRAUKE ; KIEFER JOACHIM (DE); KRAUS WERNER (DE); PAWLIK JUERGEN) 12 September 2002 (2002-09-12) cited in the application * siehe S.3, Z. 8 - S.6, Z.2, Ansprüche * the whole document	1-26
X	WO 02/081547 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANSO) 17 October 2002 (2002-10-17) cited in the application * siehe S.2, vorletzte Z. -S.7, vorl. Abs.,. Ansprüche * the whole document	1-26

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

14 December 2004

Date of mailing of the international search report

17/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/008229

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/088219 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANZO) 7 November 2002 (2002-11-07) * siehe S.3, Z.8 - S.18, . Ansprüche * the whole document	1-26
Y	WO 02/36249 A (GUTH THOMAS ; JORDT FRAUKE (DE); KIEFER JOACHIM (DE); CELANESE VENTURE) 10 May 2002 (2002-05-10) * siehe S.4., Z.30 - S.9,z.29, Ansprüche * the whole document	1-26
Y	WO 03/022412 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANZO) 20 March 2003 (2003-03-20) * siehe S.3,Z.17 - S.11,Z.19, Ansprüche * the whole document	1-26
P,X	WO 2004/003061 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANZO) 8 January 2004 (2004-01-08) * siehe S.6, Z.16 - S..21, Z. 20, Ansprüche * the whole document	1-26
P,X	WO 2004/030135 A (BAURMEISTER JOCHEN ; CELANESE VENTURES GMBH (DE); BENICEWICZ BRIAN (US) 8 April 2004 (2004-04-08) * siehe S.2, vorl. Z. - S. 17, Z.12, Ansprüche * the whole document	1-26
P,X	WO 2004/024796 A (BREHL KILIAN ; KIEFER JOACHIM (DE); LEISTER URSULA (DE); THIEMER EDMUN) 25 March 2004 (2004-03-25) * siehe S.2, Z,3 - S..16, Z. 17, Ansprüche * the whole document	1-26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008229

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02071518	A	12-09-2002	DE	10109829 A1	05-09-2002
			CA	2439541 A1	12-09-2002
			WO	02071518 A1	12-09-2002
			EP	1368845 A1	10-12-2003
			US	2004247974 A1	09-12-2004
WO 02081547	A	17-10-2002	DE	10117687 A1	17-10-2002
			BR	0208728 A	20-07-2004
			CA	2443849 A1	17-10-2002
			WO	02081547 A1	17-10-2002
			EP	1379572 A1	14-01-2004
			MX	PA03009187 A	17-02-2004
			US	2004127588 A1	01-07-2004
WO 02088219	A	07-11-2002	DE	10117686 A1	24-10-2002
			BR	0208795 A	09-03-2004
			CA	2443541 A1	07-11-2002
			WO	02088219 A1	07-11-2002
			EP	1379573 A1	14-01-2004
			MX	PA03009184 A	17-02-2004
			US	2004096734 A1	20-05-2004
WO 0236249	A	10-05-2002	DE	10052242 A1	02-05-2002
			BR	0114764 A	07-10-2003
			CA	2425683 A1	17-04-2003
			CN	1477990 T	25-02-2004
			WO	0236249 A1	10-05-2002
			EP	1337319 A1	27-08-2003
			US	2004131909 A1	08-07-2004
WO 03022412	A	20-03-2003	DE	10144815 A1	27-03-2003
			CA	2459775 A1	20-03-2003
			WO	03022412 A2	20-03-2003
			EP	1427517 A2	16-06-2004
WO 2004003061	A	08-01-2004	DE	10228657 A1	15-01-2004
			WO	2004003061 A1	08-01-2004
WO 2004030135	A	08-04-2004	DE	10242708 A1	19-05-2004
			WO	2004030135 A2	08-04-2004
WO 2004024796	A	25-03-2004	DE	10239701 A1	11-03-2004
			WO	2004024796 A1	25-03-2004
			WO	2004024797 A1	25-03-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008229

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01M8/10 H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/071518 A (JORDT FRAUKE ; KIEFER JOACHIM (DE); KRAUS WERNER (DE); PAWLIK JUERGEN) 12. September 2002 (2002-09-12) in der Anmeldung erwähnt * siehe S.3, Z. 8 - S.6, Z.2, Ansprüche * das ganze Dokument	1-26
X	WO 02/081547 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANSO) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) in der Anmeldung erwähnt * siehe S.2, vorletzte Z. -S.7, vorl. Abs.,. Ansprüche * das ganze Dokument	1-26

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stellmach, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008229

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/088219 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANSO) 7. November 2002 (2002-11-07) * siehe S.3, Z.8 - S.18,. Ansprüche * das ganze Dokument	1-26
Y	WO 02/36249 A (GUTH THOMAS ; JORDT FRAUKE (DE); KIEFER JOACHIM (DE); CELANESE VENTURE) 10. Mai 2002 (2002-05-10) * siehe S.4., Z.30 - S.9,z.29, Ansprüche * das ganze Dokument	1-26
Y	WO 03/022412 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANSO) 20. März 2003 (2003-03-20) * siehe S.3,Z.17 - S.11,Z.19, Ansprüche * das ganze Dokument	1-26
P,X	WO 2004/003061 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SANSO) 8. Januar 2004 (2004-01-08) * siehe S.6, Z.16 - S..21, Z. 20, Ansprüche * das ganze Dokument	1-26
P,X	WO 2004/030135 A (BAURMEISTER JOCHEN ; CELANESE VENTURES GMBH (DE); BENICEWICZ BRIAN (US) 8. April 2004 (2004-04-08) * siehe S.2, vorl. Z. - S. 17, Z.12, Ansprüche * das ganze Dokument	1-26
P,X	WO 2004/024796 A (BREHL KILIAN ; KIEFER JOACHIM (DE); LEISTER URSULA (DE); THIEMER EDMUN) 25. März 2004 (2004-03-25) * siehe S.2, Z,3 - S..16, Z. 17, Ansprüche * das ganze Dokument	1-26

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008229

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02071518 A	12-09-2002	DE 10109829 A1 CA 2439541 A1 WO 02071518 A1 EP 1368845 A1 US 2004247974 A1	05-09-2002 12-09-2002 12-09-2002 10-12-2003 09-12-2004
WO 02081547 A	17-10-2002	DE 10117687 A1 BR 0208728 A CA 2443849 A1 WO 02081547 A1 EP 1379572 A1 MX PA03009187 A US 2004127588 A1	17-10-2002 20-07-2004 17-10-2002 17-10-2002 14-01-2004 17-02-2004 01-07-2004
WO 02088219 A	07-11-2002	DE 10117686 A1 BR 0208795 A CA 2443541 A1 WO 02088219 A1 EP 1379573 A1 MX PA03009184 A US 2004096734 A1	24-10-2002 09-03-2004 07-11-2002 07-11-2002 14-01-2004 17-02-2004 20-05-2004
WO 0236249 A	10-05-2002	DE 10052242 A1 BR 0114764 A CA 2425683 A1 CN 1477990 T WO 0236249 A1 EP 1337319 A1 US 2004131909 A1	02-05-2002 07-10-2003 17-04-2003 25-02-2004 10-05-2002 27-08-2003 08-07-2004
WO 03022412 A	20-03-2003	DE 10144815 A1 CA 2459775 A1 WO 03022412 A2 EP 1427517 A2	27-03-2003 20-03-2003 20-03-2003 16-06-2004
WO 2004003061 A	08-01-2004	DE 10228657 A1 WO 2004003061 A1	15-01-2004 08-01-2004
WO 2004030135 A	08-04-2004	DE 10242708 A1 WO 2004030135 A2	19-05-2004 08-04-2004
WO 2004024796 A	25-03-2004	DE 10239701 A1 WO 2004024796 A1 WO 2004024797 A1	11-03-2004 25-03-2004 25-03-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**